

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-087122

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

B22F 9/24

B01J 13/00

H01B 1/22

H01B 5/14

(21)Application number : 10-259965

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 14.09.1998

(72)Inventor : OKA TOMOKO
HAYASHI TOSHIHARU
SHIBUTA DAISUKE**(54) DISPERSION OF FINE METAL PARTICLES AND ITS PREPARATION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a dispersion of fine metal particles capable of forming a transparent electrically conductive film in which two or more metals are uniformly distributed over the entire film.

SOLUTION: An aq. soln. (A) contg. salts of one or more metals selected from the group consisting of Au, Pt, Ir, Pd, Ag, Rh, Ru, Os, Re and Cu is mixed with an aq. soln. (B) contg. citric ions and ferrous ions in an atmosphere not substantially contg. oxygen at 25-95° C under stirring to precipitate fine metal particles in the mixed soln. When two or more metals are precipitated, fine metal particles in which these metals are alloyed in the same particle are formed and every particle has the same metal compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3402214

[Date of registration] 28.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-87122

(P2000-87122A)

(43)公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
B 2 2 F 9/24		B 2 2 F 9/24	F 4 G 0 6 5 B 4 K 0 1 7 Z 5 G 3 0 1
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	B 5 G 3 0 7
H 0 1 B 1/22		H 0 1 B 1/22	Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-259965	(71)出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22)出願日	平成10年9月14日(1998.9.14)	(72)発明者	岡 トモ子 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
		(72)発明者	林 年治 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
		(74)代理人	100081352 弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属微粒子分散液とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 2種以上の金属種が膜全体に均一に分布した透明導電膜を形成できる、金属微粒子分散液を製造する。

【解決手段】 Au、Pt、Ir、Pd、Ag、Rh、Ru、Os、Re、及びCuよりなる群から選ばれた1種または2種以上の金属の塩を含有する水溶液(A)を、クエン酸イオンと第一鉄イオンとを含有する水溶液(B)とを、実質的に酸素を含まない雰囲気中、25～95℃で攪拌下に混合して、液中に金属微粒子を析出させる。2種以上の金属を析出させた場合、これらの金属が同じ粒子中に合金化した金属微粒子が生成するので、どの粒子でも金属組成が同じになる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Au、Pt、Ir、Pd、Ag、Rh、Ru、Os、Re、及びCuよりなる群から選ばれた1種または2種以上の金属の塩を含有する水溶液(A)を調製する工程と、クエン酸イオンと第一鉄イオンとを含有する水溶液(B)を調製する工程と、実質的に酸素を含まない雰囲気中で(A)液と(B)液を混合して金属微粒子を生成させる工程と、を含むことを特徴とする、金属微粒子分散液の製造方法。

【請求項2】 (A)液と(B)液を混合する工程の後、混合液から金属微粒子を回収して脱塩処理する工程と、脱塩処理された金属微粒子を水および/または有機溶媒に再分散させる工程とをさらに含む、請求項1記載の金属微粒子分散液の製造方法。

【請求項3】 (B)液を調製する工程も実質的に酸素を含まない雰囲気中で行う、請求項1または2記載の金属微粒子分散液の製造方法。

【請求項4】 (A)液と(B)液を混合する工程を25～95℃の温度で攪拌下に行う請求項1ないし3のいずれか1項に記載の金属微粒子分散液の製造方法。

【請求項5】 (B)液が、(A)液中の金属イオンの総原子価数に対してそれぞれ1～5倍モルの範囲の量のクエン酸イオンと第一鉄イオンとを含有する、pH3～10の溶液である、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の金属微粒子分散液の製造方法。

【請求項6】 (A)液と(B)液との混合後の最終pHが3～9、化学量論的金属生成量が2～60 g/Lの範囲内となるように、(A)液と(B)液を調製する、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の金属微粒子分散液の製造方法。

【請求項7】 (A)液と(B)液との混合を、(B)液に(A)液を加えることにより行う、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の金属微粒子分散液の製造方法。

【請求項8】 (A)液が、Pd/(Pd+Ag)重量比が0.001以上、1未満となる範囲でAg塩とPd塩を含有する請求項1ないし7のいずれか1項に記載の金属微粒子分散液の製造方法。

【請求項9】 脱塩処理と再分散後に得られた金属微粒子分散液のpHが3.2～8.0、電気伝導率が2.0 mS/cm以下、金属含有量が0.1～10重量%の範囲内である請求項2ないし8のいずれか1項に記載の金属微粒子分散液の製造方法。

【請求項10】 Au、Pt、Ir、Pd、Ag、Rh、Ru、Os、Re、及びCuよりなる群から選ばれた2種以上の金属を含む金属微粒子を水および/または有機溶媒に分散させた分散液であって、この分散液を異なる2以上の重力加速度で遠心分離した時に、どの重力加速度でも上液と沈殿とで金属組成比が実質的に同一(差異が6%以内)であることを特徴とする、金属微粒子分散液。

【請求項11】 金属微粒子がAgとPdを含んでいる請求

項10記載の金属微粒子分散液であって、微粒子のPd/(Pd+Ag)重量比が0.001以上、1未満、平均一次粒子径が1～15 nmの範囲内である金属微粒子分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、貴金属や銅等の金属種の金属微粒子分散液(即ち、金属コロイド)の製造方法、およびこの方法で製造できる金属微粒子分散液(金属コロイド)に関する。本発明の方法により製造された金属微粒子分散液は多様な用途に有用であるが、特に透明導電膜、中でも低温焼付けが必要な、TVやコンピュータのブラウン管またはCRT管に、静電気帯電防止性と、紫外線および赤外線を含めた電磁波シールド性を付与するための透明導電膜の形成に適している。

【0002】

【従来の技術】平均一次粒子径が数nm～数十nmといった金属の微粒子(コロイド粒子)は、光を透過させることができるため、これをバインダーにより結合させて透明導電膜を形成することができる。中でも、導電性が高い銀の微粒子がこの用途によく使用されている。

【0003】金属微粒子を水に分散させた分散液(金属コロイド)は、疎水コロイドであって、分散質である金属微粒子と分散媒である水との間の親和性に乏しいため、熱力学的に不安定で、電解質が存在すると凝集を起こし易い。そこで、疎水コロイドを安定化させる作用を有する保護コロイド(水溶性高分子などの親水性コロイド)を大量に添加して金属コロイドを安定化させる必要がある。

【0004】金属コロイドが大量の保護コロイドを含んでいると、これを透明導電膜の形成に用いる場合に、導電性を持たない有機物である保護コロイドが導電性を妨害する。そのため、透明導電膜形成時の焼付け温度を、有機物が完全に分解・消失するような高温(例、350℃以上)にしない限り、十分な導電性を得ることができない。しかし、このような高い焼付け温度は、例えば、TVやコンピュータのブラウン管またはCRT管に透明導電膜を形成する場合には、ブラウン管内蛍光体の脱落、寸法精度の低下、ガス発生による真空バランスの変化や電子銃の腐食が起るため採用できない。

【0005】金属塩の水溶液を還元剤と反応させて金属コロイドを製造することは100年以上前から知られているが、1889年にCarey Leaが発表する方法(M. Carey Lea, American Journal of Science, 37:491, 1889)を除くと、いずれも金属コロイドの安定化のために大量の保護コロイドを使用する。

【0006】Carey Leaの方法は、クエン酸ナトリウム水溶液と硫酸第一鉄水溶液とを混合して、クエン酸イオンと第一鉄イオンを含有する還元剤の水溶液(即ち、硫酸第一鉄の水溶液)を調製し、この還元剤の水溶液を硝酸銀水溶液と混合して硝酸銀を還元することにより、銀

コロイドを得る方法である。クエン酸イオンが銀微粒子に吸着されたコロイドを安定化させるため、高分子の保護コロイドを添加しなくても、銀コロイドは安定に保持される。

【0007】この方法は、原理的には、硝酸銀水溶液の代わりに他の貴金属塩の水溶液を用いることにより、他の貴金属のコロイドの製造にも利用できる。

【0008】特開平10-66861号公報には、このCarey Leaの方法に基づいた銀コロイド液とその製造方法が開示されている。この方法では、上記還元剤の水溶液と硝酸銀水溶液との混合を、1000~10000 rpmの攪拌下で行い、好ましくは途中で温度または攪拌速度を変化させて粒度の異なる銀微粒子を生成させる。析出した銀微粒子を遠心分離で回収し、銀固形分濃度が1~80重量%となるように水に分散させて、透明導電膜形成用のコーティング材として用いる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のCarey Leaの方法および特開平10-66861号公報に開示された方法は、銀コロイドや或る種の貴金属のコロイドについては、安定したコロイドを得ることができる。

【0010】しかし、その他の貴金属や銅といった他の金属については、上記方法では必ずしも安定な金属コロイドが得られない。さらに、2種以上の金属種（例、銀とパラジウム）を用いた金属コロイドを上記方法で製造する場合に、大きな問題があることが判明した。

【0011】即ち、上記方法では、異種の金属（例えば銀とパラジウム）が別々に析出した金属コロイドが得られる。そのため、この金属コロイドをコーティング材として用いた場合、成膜中または焼付け中に金属微粒子が動いて同じ金属種の微粒子同士が集まり易く、異種の金属が不均一に分布した膜が生成する傾向がある。そうになると、膜特性が膜の部位で変化し、安定した品質の透明導電膜を形成することができない。

【0012】本発明者らは、上述した従来の銀コロイドをバインダーと混合して成膜した透明導電膜が、耐熱性、耐湿性、耐薬品性、耐候性（耐紫外線性）といった耐久性が必ずしも十分ではなく、例えば、ブラウン管等の上で経年劣化して膜の電気抵抗が次第に増大し、透明導電膜に要求される特性、特に電磁波シールド機能を果たせなくなる恐れがある上、膜が剥離し易くなることを知った。そして、この銀コロイドから形成した透明導電膜の耐久性が、パラジウムの混合、即ち、銀とパラジウムの微粒子を含有する金属コロイドの使用によって著しく改善されることを見出した。

【0013】しかし、上記従来法で製造した銀とパラジウムの微粒子を含有する金属コロイドを用いて成膜した場合には、上に述べたように、銀微粒子とパラジウム微粒子が不均一に分布した透明導電膜が生成してしまい、銀とパラジウムが均一に分布した透明導電膜を得ること

ができない。

【0014】本発明は、2種以上の金属種を含有する透明導電膜を金属コロイドから成膜した場合に、それらの金属が膜全体に均一に分布した透明導電膜を形成することができる金属コロイド（即ち、金属微粒子分散液）を製造する方法を提供することを課題とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、Carey Leaの銀コロイドの製造方法に基づいて、2種類の金属の微粒子を含有する金属コロイドの製造について研究を重ねた結果、還元剤の水溶液と還元すべき金属塩の水溶液とを混合する際の反応条件が反応結果に大きく影響し、この混合を不活性ガス雰囲気のような酸素を実質的に含有しない雰囲気中で行うと、2種類の金属が混ざり合って析出した（即ち、合金化した）金属微粒子を含有する金属コロイドが得られることを見出した。

【0016】この方法で得られた金属コロイド中の金属微粒子は、2種類の金属が合金化していて、どの微粒子も同じ金属組成比を有するため、この金属コロイドを用いて成膜した場合に、膜のどの部位でも2種類の金属が均一に分布した透明導電膜を確実に得ることができる。なお、この金属コロイドの金属微粒子中で2種類の金属が合金化していることは、金属コロイドを異なる重力加速度で遠心分離した時に、どの重力加速度でも上液と沈殿とで金属組成比が実質的に同一（差異が6%以内）であることにより確かめられる。

【0017】この方法は、3種類以上の金属種を含有する金属コロイドにも適用できる。また、金属種が1種類の場合でも、全ての貴金属種（即ち、Au、Pt、Ir、Pd、Ag、Rh、Ru、Os）ならびにReおよびCuの金属コロイドを安定して製造でき、析出した金属微粒子が微細でその粒度のバラツキが非常に小さいという効果が得られることも判明した。

【0018】ここに、本発明は、

①Au、Pt、Ir、Pd、Ag、Rh、Ru、Os、Re、及びCuよりなる群から選ばれた1種または2種以上の金属の塩を含有する水溶液(A)を調製する工程と、

②クエン酸イオンと第一鉄イオンとを含有する水溶液(B)を調製する工程と、

③実質的に酸素を含まない雰囲気中で(A)液と(B)液を混合して金属微粒子を生成させる工程と、を含むことを特徴とする、金属微粒子分散液の製造方法。

【0019】この方法は、工程③で(A)液と(B)液を混合した後、混合液から金属微粒子を回収して脱塩処理する工程と、脱塩処理された金属微粒子を水および/または有機溶媒に再分散させる工程とをさらに含んでもよい。また好ましくは、(B)液を調製する工程②も実質的に酸素を含まない雰囲気中で行い、(A)液と(B)液との混合を25~95℃の温度で攪拌下に行う。

【0020】別の側面において、本発明は、Au、Pt、I

r、Pd、Ag、Rh、Ru、Re、Os、及びCuよりなる群から選ばれた2種以上の金属を含む金属微粒子を水および／または有機溶媒に分散させた分散液であって、この分散液を異なる2以上の重力加速度で遠心分離した時に、どの重力加速度でも上液と沈殿とで金属組成比が実質的に同一（差異が6%以内）であることを特徴とする、金属微粒子分散液である。

【0021】この金属微粒子分散液で特に好ましいのは、金属微粒子がAgとPdを含み、微粒子のPd/(Pd+Ag)重量比が0.001以上、1未満、平均一次粒子径が1～15 nmの範囲内であるものである。このAg-Pd微粒子分散液を用いて形成した透明導電膜は、金属がAgだけからなる透明導電膜に比べて、耐薬品性、耐熱性、耐湿性、耐候性といった耐久性が著しく向上し、例えばTVのブラウン管上に形成された透明導電膜は、長期間にわたって良好な帯電防止性や電磁波シールド性を示し、また膜が剥離することも起きにくい。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の方法は、上述したCarey Leaの金属コロイドの製造方法に基づいている。

【0023】まず、Au、Pt、Ir、Pd、Ag、Rh、Ru、Os、Re、及びCuよりなる群から選ばれた、金属コロイドとして析出させようとする1種または2種以上の金属の塩を含有する水溶液(A)（以下、(A)液という）を調製する。金属塩としては、還元剤で容易に金属に還元される水溶性の金属塩を使用することが好ましい。金属種によっても好ましい金属塩の種類は異なるが、一般に硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩等が好ましい。

【0024】使用できる好ましい金属塩の種類を次に列挙するが、これらに限られない：

Au：塩化第一金、塩化第二金、塩化金酸、
Pt：塩化第一白金、塩化第一白金アンモニウム、
Ir：三塩化イリジウム、四塩化イリジウム、六塩化イリジウムアンモニウム、六塩化イリジウム三カリウム、酢酸イリジウム、
Pd：塩化パラジウム、四塩化パラジウムアンモニウム、六塩化パラジウムカリウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、
Ag：硝酸銀、亜硝酸銀、塩化銀、
Rh：三塩化ロジウム、六塩化ロジウムアンモニウム、六塩化ロジウムカリウム、塩化ヘキサミンロジウム、酢酸ロジウム、
Ru：ニトロソ硝酸ルテニウム、塩化ルテニウム、塩化ルテニウムアンモニウム、
塩化ルテニウムカリウム、塩化ルテニウムナトリウム、酢酸ルテニウム、
Os：三塩化オスミウム、六塩化オスミウム酸アンモニウム、
Re：三塩化レニウム、五塩化レニウム、
Cu：硫酸銅、硝酸銅。

【0025】特に好ましい金属塩は、Pd塩とAg塩との組合わせであり、この場合の(A)液は、Pd/(Pd+Ag)重量比が0.001以上、1未満となる範囲でAg塩とPd塩を含有することが好ましい。この重量比はより好ましくは0.15～0.6の範囲内である。さらに好ましい金属塩はPd塩とAg塩との組合わせである。

【0026】別に還元剤の水溶液(B)（以下、(B)液という）を調製する。この還元剤の水溶液は、クエン酸イオンと第一鉄イオン（即ち、クエン酸第一鉄）を含有する水溶液である。クエン酸第一鉄は一水和物の結晶として得られるが、この結晶は水溶性が低いので、水溶液の調製には不適である。そのため、Carey Leaが採用したように、クエン酸イオンと第一鉄イオンをそれぞれ別の化合物から供給することが好ましい。即ち、クエン酸イオンはクエン酸および／またはクエン酸塩から、第一鉄イオンは第一鉄塩から供給する。

【0027】水溶液を調製するのに適したクエン酸塩としては、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、およびクエン酸アンモニウムが挙げられ、第一鉄塩としては、硫酸鉄、硝酸鉄、硫酸アンモニウム鉄、シュウ酸鉄、および酢酸鉄が挙げられる。但し、これら以外のクエン酸塩または第一鉄塩も、水溶性や酸性度（または塩基性度）が適当であれば、使用可能である。

【0028】クエン酸イオンと第一鉄イオンを含有する(B)液は、クエン酸およびクエン酸塩から選ばれた少なくとも1種のクエン酸化合物の水溶液を調製し、これに少なくとも1種の第一鉄塩を固体のまま添加することにより調製できる。或いは、第一鉄塩も水溶液を調製し、この水溶液をクエン酸化合物の水溶液と混合することにより、(B)液を調製してもよい。

【0029】この(B)液は還元剤として作用するので、酸化され易い。(A)液と混合する前の(B)液の酸化を防止するため、混合工程に関して後述する「実質的に酸素を含まない雰囲気」中で(B)液を調製し、混合工程までこの雰囲気で保存しておくことが好ましい。

【0030】(A)液と(B)液の量、濃度およびpHは次の条件を満たすことが好ましい。(B)液中のクエン酸イオンと第一鉄イオンの量がいずれも、(A)液中の金属イオンの総原子価数に対して1～5倍モルの範囲である。

(B)液中のpHが3～10の範囲である。(A)液と(B)液を混合して反応させた後の最終pHが3～9、化学量論的な金属生成量が2～60 g/Lの範囲となる。

【0031】上記のように調製した(A)液と(B)液を混合すると、(A)液中の金属塩（金属イオン）が(B)液中の還元剤（第一鉄イオン）で金属に還元されて、金属微粒子として液中に析出し、金属微粒子分散液、即ち、金属コロイドが生成する。本発明では、この混合を、実質的に酸素を含まない雰囲気中で行う。好ましくは、この混合を、25～95℃の温度で、攪拌下に、(B)液に(A)液を加えることにより行う。

【0032】この混合は従来は空気中で行われてきた。その場合、特に析出させる金属種が2種以上の場合、各金属種が別々の微粒子として析出する。その結果、生成した金属微粒子分散液を異なる2以上の重力加速度（例、500、1000、1500×G）で遠心分離した時に、金属組成比の分析値が上液と沈殿とで一般に異なり、しかも重力加速度が変化すると、上液と沈殿のいずれの分析値も変動する。従って、例えば、遠心分離で析出した金属微粒子を分離する場合、分離された金属微粒子の金属組成比の予測が困難となり、また遠心分離条件のわずかな変動で分離された金属微粒子の金属組成比が変動し、一定した品質の金属微粒子を得ることが非常に困難である。

【0033】さらに、異種の金属種が別々に析出した金属微粒子を含む分散液をコーティング材として用いた場合、成膜中または焼付け中に金属微粒子が動いて同じ金属種の微粒子同士が集まり易く、各金属が不均一に分布した膜が生成する傾向がある。そうすると、膜特性が膜の部位で変化し、安定した品質の透明導電膜を形成することができない。また、大気中で析出させた金属微粒子は、酸化物を生じやすく、粒度分布が不均一になる等のため、分散状態が悪い。その結果、液の保存安定性が悪く、膜が不均一になるという問題もある。

【0034】本発明に従って、実質的に酸素を含まない雰囲気中、好ましくは25～95℃の温度で攪拌下に(A)液と(B)液と混合すると、金属種が2種以上の場合に、生成した金属微粒子分散液を上記のように異なる2以上の重力加速度で遠心分離した時に、どの重力加速度でも上液と沈殿とで金属組成比の分析値が実質的に同一（差異が6%以内）となる。また、重力加速度を変化させても、金属組成比の分析値はほとんど変動せず、実質的に同一（即ち、変動が6%以内）であり、さらにこの金属組成比の分析値は、液全体の金属組成比の分析値と実質的に同一である。このことは、この2種以上の金属種が同じ微粒子中に一緒に析出し、微粒子内で合金化していることを意味する。

【0035】従って、遠心分離で析出した金属微粒子を分離しても、分離された金属微粒子の金属組成比は液中の金属組成比と実質的に同じであり、遠心分離条件が大きく変動しても金属組成比はほとんど変動しないので、常に金属組成比がほぼ一定の金属微粒子を得ることができる。また、得られた金属微粒子分散液をコーティング材として用いた場合、成膜中または焼付け中に金属微粒子が動いても、全ての粒子で金属組成比が同じであるため、金属組成比は変化せず、常に各金属が均一に分布した、安定した品質の透明導電膜を形成することができる。

【0036】また、金属微粒子の組成が同じであるため、金属微粒子の粒度のバラツキも非常に少ない。例えば、金属微粒子の平均粒径が5nmである場合、粒子の大

半（90%以上）が3～7nmという非常に狭い粒度範囲の粒径を持つ。そのため、前述した成膜時の粒子の動きも少なくなる。

【0037】(A)液と(B)液の混合時の「実質的に酸素を含まない雰囲気」とは、酸素分圧が0.05 atm以下の雰囲気の意味する。この雰囲気は、混合を密閉系で行う場合には、真空または不活性ガス雰囲気により達成することができる。しかし、一般には混合は開放系で行われるので、上記雰囲気は不活性ガス（例、窒素、アルゴン、ヘリウム）を流通させることにより達成すればよい。経済性を考慮すると、窒素流通下での混合が好ましい。水素、水素と不活性ガスとの混合ガスといった還元性ガスも使用できるが、可燃性であるので、不活性ガスの方が取扱いが容易である。

【0038】混合時の温度が25℃より低いと前述した合金化が十分に行われず、空気中で混合した場合と同様の結果になることがある。混合時の温度の上限は特に限定されないが、水性系であるので、95℃より高温で混合するのは、加圧しない限り水の蒸発が多くなり、困難である。混合時の温度は、より好ましくは30～80℃、最も好ましくは35～60℃である。

【0039】混合は攪拌下に行うことが好ましい。攪拌速度は特に制限されないが、通常は30～1000 rpmの範囲内であろう。攪拌速度や混合時の温度は析出する金属微粒子の粒度に影響し、温度は2種以上の金属種からなる金属微粒子の金属組成比にも影響するので、所望の粒度や組成比が得られるように攪拌速度と温度を決定すればよい。

【0040】混合時間は、金属塩の還元がほぼ完全に終了するように選択する。通常は5～120分間程度でよい。こうして得られた金属微粒子分散液は、そのまま、或いは金属微粒子の濃度調整（希釈または濃縮）を行っただけで、適当な用途（例、コーティング材の調製）に使用することもできる。しかし、液中には、未反応物や反応生成物として多量の電解質が存在しており、これが製品（例、透明導電膜）の品質を悪化させることが多い。

【0041】従って、混合で得られた分散液から金属微粒子を回収し、適当な脱塩処理を行って付着した電解質を除去し、水および/または有機溶媒に再分散（リパルプ）させることが好ましい。金属微粒子の回収は、その凝集状態にもよるが、沈降分離、ろ過、遠心分離などの適当な方法で行えばよい。その後の脱塩処理は、例えば、イオン交換または透析により行うことができる。また、硝酸ナトリウム水溶液を加えて分散している微粒子を凝集させ洗い流し、遠心分離する方法でもよい。このような脱塩処理では、金属微粒子に吸着されているクエン酸イオンは除去されず、このクエン酸イオンが金属微粒子の分散を安定化させる保護コロイド的な役割を果たす。

【0042】脱塩処理した金属微粒子に、所望の金属含有量になるように水（脱イオン水）および／または水混和性有機溶媒（例、アルコール、ケトン、アルコキシアルコール等）を加えて金属微粒子を再分散させ、金属微粒子分散液を再び得る。なお、本発明の金属微粒子分散液は、適当な分散剤（例、界面活性剤）を添加すれば完全に非水系の分散液とすることもできる。例えば、脱塩処理した分散液から金属微粒子を回収し、適当な添加剤を含有する有機溶媒に再分散させればよい。即ち、本発明の金属微粒子分散液における分散媒は、水、水と有機溶媒との混合溶媒、および有機溶媒、のいずれとすることも可能である。また、必要に応じて、pH調整剤等の塗料添加剤、改質剤を添加してもよい。

【0043】こうして脱塩処理した後の金属微粒子分散液は、pHが3.2～8.0、電気伝導率が2.0 mS/cm以下、金属含有量が0.1～10重量%の範囲内であることが好ましい。この範囲外の条件では、分散状態が不安定になることがある。金属微粒子は、その表面にクエン酸イオンが吸着しており、これが保護コロイドと同様に分散状態を安定化させる。

【0044】上記方法により、Au、Pt、Ir、Pd、Ag、Rh、Ru、Os、Re、及びCuよりなる群から選ばれた2種以上の金属を含む金属微粒子の分散液であって、この分散液を異なる2以上の重力加速度で遠心分離した時に、どの重力加速度でも上液と沈殿とで金属組成比が実質的に同一（差異が6%以内）であることを特徴とする、金属微粒子分散液が得られる。

【0045】こうして得られる金属微粒子分散液の中で特に好ましいのは、AgとPdが合金化した金属微粒子を含んでおり、かつ微粒子のPd/(Pd+Ag)重量比が0.001以上、1未満、平均一次粒子径が1～15 nmの範囲内であるものである。より好ましいPd/(Pd+Ag)重量比は0.15～0.6である。

【0046】このPdまたはPd/Ag微粒子分散液は、TVやコンピュータのブラウン管に透明導電膜を形成するのに非常に適しており、Ag微粒子からなる透明導電膜に比べて、耐熱性、耐湿性、耐薬品性、耐候性（耐紫外線性）といった耐久性が非常に優れた透明導電膜を形成することができる。

【0047】この金属微粒子分散液から透明導電膜を形成するには、この分散液に適当なバインダー（例、水性有機樹脂）を直接混合して、ブラウン管等の適当な基体に塗布する方法も採用できるが、好ましい方法は、この金属微粒子分散液をそのまま基体に塗布し、乾燥させて、基体上に金属微粒子のみからなる膜を形成した後、その上から適当なバインダー溶液を塗布（オーバーコート）する方法である。バインダー溶液は下層の金属微粒子膜の空隙中に浸透して、金属微粒子を結合すると同時に、浸透しきれなかった残りのバインダー溶液は、金属微粒子を含まない上層被膜を形成するので、下層の金属

微粒子膜と上層の透明被膜という2層膜が形成される。

【0048】オーバーコートに用いるバインダーとしては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ブチラル樹脂、紫外線硬化性樹脂等の有機系バインダー、ならびにケイ素、チタン、ジルコニウム等の金属アルコキシドもしくはその加水分解物（例、シリカゾル）、シリコンモノマー、シリコンオリゴマー等の無機系バインダーのいずれも使用できる。

【0049】バインダーは下層の金属微粒子膜より屈折率が小さい透明被膜を形成できるものが好ましい。それにより、2層膜が低反射性になり、帯電防止性と電磁波シールド性に加えて、防眩性も基体に付与することができる。特に好ましいバインダーは、シリカ質被膜を形成することができる、シリカ前駆体（例、アルコキシシランおよびその加水分解物、例えば、シリカゾル）である。

【0050】

【実施例】下記から選んだ金属塩を脱イオン水に溶解して、各金属ごとに金属塩水溶液を調製した。Au：塩化金酸、Pt：塩化第一白金、Ir：三塩化イリジウム、Pd：硝酸パラジウム、Ag：硝酸銀、Rh：六塩化ロジウムカリウム、Ru：三塩化ルテニウム、Os：三塩化オスミウム、Re：三塩化レニウム、Cu：硫酸銅。

【0051】別に、クエン酸ナトリウムを脱イオン水に溶解させて得た26%クエン酸ナトリウム水溶液に、表1に示した温度で、窒素ガス気流中で粒状の硫酸第一鉄を直接加えて溶解させ、クエン酸イオンと第一鉄イオンをモル比3：2で含有する還元剤水溶液を調製した。

【0052】窒素ガス気流と温度を保持したまま、得られた還元剤水溶液のいずれかを100rpmで攪拌しながら、この水溶液に上記の金属塩水溶液のいずれか1種または2種を滴下して混合した。2種類の金属塩水溶液を添加する場合には、これらを表1、2に示した混合比（重量%）になるような割合で予め混合して、2種類の金属塩を含有する混合金属塩水溶液を調製し、この混合金属塩水溶液を還元剤水溶液に添加した。いずれの場合も、金属塩水溶液の量が還元剤水溶液の量の1/10以下になるように各溶液の濃度を調整することで、室温の金属塩水溶液を滴下しても反応温度が所定温度に保持されるようにした。

【0053】両水溶液の混合比は、金属塩水溶液中の金属イオンの総原子価数に対する、還元剤水溶液中のクエン酸イオンと第一鉄イオンのモル比がいずれも0.5～6倍モルとなるようにした。金属塩水溶液の滴下終了後、攪拌をさらに15分間続けて金属微粒子分散液を得た。この分散液のpHは3～9の範囲内、化学量論的金属生成量は2～60 g/Lの範囲内であった。

【0054】得られた分散液を室温で放置し、沈降した金属微粒子をデカンテーションにより分離し、分離物を

に脱イオン水を加えて分散体とし、透析により脱塩処理した後、脱イオン水を加えて、金属含有量が4.0重量%の金属微粒子分散液にした。この分散液は、pHが3.2～8.0の範囲内、電気伝導率が2mS/cm以下であった。分散液中の金属微粒子の平均粒径を、TEM写真で粒子100ヶの実測から測定した。粒度分布は測定しなかったが、いずれの場合も、粒径が非常に均一で、粒子の90%以上が平均粒径の±20%以内の粒径を有していた。

【0055】金属微粒子が2種以上の金属を含有する場合には、こうして脱塩処理および再分散した後の金属微粒子分散液の全体の金属組成比を、よく攪拌してから採取した試料のICP(誘導結合高周波プラズマ)分光分析によって求めた。さらに、この分散液の一部を、場合によ

り電解質添加(30wt%硝酸ナトリウム水溶液をコロイド重量に対し0.2wt%の量で添加)を行った後、表1に示す重力加速度で5分間遠心分離し、得られた上液と沈殿部のそれぞれにおける金属組成比を上記と同様に分析した。これらの結果も表1に示した。

【0056】比較のために、還元剤水溶液の調製、および金属塩水溶液と還元剤水溶液との混合を、いずれも空気中で行った以外は上記と同様にして、AgとPdを含有する金属微粒子分散液を調製した場合の結果も表1に併記した。

【0057】

【表1-1】

試 驗 No	金屬種	金屬組成重量比		混 合 ・ 反 應 条 件				微粒子 分散液 特性		遠 心 分 離 處 理 試 驗 結 果				備 考
		混合比	分散液中 重量比	雰囲気	温度 (℃)	pH	化學量論的 生成量 (g/L)	粒径 (nm)	pH	電解質 添加	条 件 × G	金 屬 組 成 重 量 比		
												上 液	沈 殿	
1	Ag/Pd	96/4	95.8/4.2	窒素	60	5.0	15	5	5.6	なし	1000	95.7/4.3	95.5/4.5	
2											1500	95.5/4.5	96.0/4.0	
3		90/10	80.3/9.7	窒素	42	5.0	40	10	5.4	なし	1500	90.0/10.0	90.2/9.8	
4		80/20	81.0/19.0	窒素	41	5.0	20	8	5.1	なし	1000	80.2/19.8	81.0/19.0	
5											1500	81.1/18.9	80.2/20.8	
6			80.5/19.5		59	5.0	20	10	4.7	なし	1000	81.1/18.9	80.1/19.9	
7											1500	80.8/19.2	79.8/20.2	
8		75/25	75.8/24.2	窒素	25	5.0	5	4	5.8	なし	1500	75.8/24.2	75.3/24.7	
9		70/30	70.9/29.1	窒素	95	5.0	30	10	3.5	なし	1500	71.0/29.0	69.8/30.2	
10		60/40	60.8/39.2	窒素	40	5.0	10	5	4.6	なし	1500	60.9/39.1	59.8/40.2	
11		50/50	56.5/43.5	窒素	42	5.5	20	5	5.0	なし	500	56.6/43.4	55.3/44.7	
12											1000	56.4/43.6	57.4/42.6	
13											1500	55.9/44.1	55.2/44.8	
14										30wt% NaNO ₃	500	55.6/44.4	55.3/44.7	
15											1000	56.2/43.8	56.0/44.0	
16											1500	56.1/43.1	55.9/44.1	
17			53.6/46.4	窒素	60	5.5	20	6	4.8	なし	1500	52.5/46.5	52.3/47.7	
18			43.9/56.1	窒素	79	5.5	20	6	4.7	なし	1500	43.5/56.5	44.0/58.0	
19			61.6/38.4	空気	40	5.5	20	12	4.8	なし	500	62.4/37.6	59.8/40.2	比較例
20											1000	67.0/33.0	66.0/46.0	比較例
21											1500	73.5/26.5	47.1/52.9	比較例
22										30wt% NaNO ₃	500	—	—	比較例
23											1000	—	—	比較例
24											1500	—	—	比較例
25		40/60	39.2/60.8	窒素	40	5.5	20	8	5.0	なし	1500	39.5/60.5	38.8/61.2	
26		30/70	28.5/72.5	窒素	45	5.5	15	10	5.2	なし	1500	29.0/71.0	28.4/71.6	
27		99.9/0.1	99.1/0.1	窒素	30	5.5	20	10	4.8	なし	1500	99.9/0.1	99.9/0.1	

【0058】

【表1-2】

試 験 No	金属種	金属組成重量比		混合・反応条件				微粒子 分散液 特性		遠心分離処理試験結果				備 考
		混合比	分散液中 の重量比	雰囲気	温度 (℃)	pH	化学量論的 生成量 (g/L)	粒度 (nm)	pH	電解質 添加	条 件 × G	金属組成重量比		
												上 液	沈 殿	
28	Pd/Au	50/50	49.0/51.0	窒 素	60	5.8	2	11	5.8	なし	1500	48.2/51.8	49.5/50.5	
29	Pt/Au	50/50	45.0/55.0	窒 素	55	6.0	5	12	5.5	なし	1500	46.1/53.9	44.9/55.1	
30	Ag/Au	80/20	78.5/21.5	窒 素	53	5.5	5	6	5.4	なし	1500	78.8/21.2	79.0/21.0	
31	Ag/Ru	80/20	79.0/21.0	窒 素	67	4.9	5	7	4.8	なし	1500	79.7/20.3	78.5/21.5	
32	Ag/Cu	50/50	48.9/51.1	窒 素	56	5.6	5	7	5.0	なし	1500	47.4/52.6	46.5/53.5	
33	Pd/Pt	80/20	81.9/18.1	窒 素	55	6.1	5	6	4.6	なし	1500	80.4/19.6	78.8/21.2	
34	Pd/Cu	50/50	46.8/53.2	窒 素	60	6.3	5	8	4.8	なし	1500	47.5/52.5	48.0/52.0	
35	Pt	—	—	窒 素	50	6.0	10	3	4.5	—	—	—	—	
36	Au	—	—	窒 素	60	5.4	5	4	4.7	—	—	—	—	
37	Ir	—	—	窒 素	40	5.6	5	4	4.4	—	—	—	—	
38	Ag	—	—	窒 素	30	5.8	15	6	5.5	—	—	—	—	
39	—	—	—	空 気	30	5.4	15	25	5.1	—	—	—	—	比較例
40	Pd	—	—	窒 素	60	5.6	10	8	5.4	—	—	—	—	
41	—	—	—	空 気	60	5.5	10	28	4.5	—	—	—	—	比較例
42	Rh	—	—	窒 素	40	6.1	5	6	4.7	—	—	—	—	
43	Ru	—	—	窒 素	35	5.4	5	8	5.6	—	—	—	—	
44	Os	—	—	窒 素	40	5.7	10	4	4.8	—	—	—	—	
45	Cu	—	—	窒 素	46	5.3	5	9	4.9	—	—	—	—	
46	Re	—	—	窒 素	38	5.5	5	5	5.2	—	—	—	—	

【0059】表1からわかるように、本発明の方法により、どの金属種についても、平均粒径が数nm～数十nmで、粒度がよく揃った、高品質の金属微粒子分散液を得ることができる。これに対し、空气中で混合して反応させた比較例では、Ag-Pd、Ag、Pdのいずれの場合であっても、金属微粒子の平均粒径がずっと大きくなった。

【0060】特に注目すべきは、2種以上の金属種を含む金属微粒子の分散液である。金属塩水溶液と還元剤水溶液との混合を、従来のように空气中で行った比較例で

は、500、1000、1500×Gで遠心分離した時に、いずれの重力加速度でも、金属組成比の分析値が上液と沈殿とで大きく異なり、しかも重力加速度が変化すると、上液と沈殿のいずれの分析値も変動した。例えば、表1-1に示したAg/Pd系では、いずれの重力加速度でも、同じ重力加速度での上液と沈殿の金属組成比を比べると、Agは上液に多く含まれ、Pdは沈殿に多く含まれていた。また、重力加速度が高くなるほど、上液ではAgの割合が増え、沈殿ではPdの割合が増えた。これは、AgとPdが別々

に析出していることを意味し、Ag粒子とPd粒子の表面状態や酸化状態が異なるため、遠心分離でこのような挙動を示したものと考えられる。いずれにしても、分散液と沈殿での金属組成比が異なり、また遠心分離条件が変化すると、上液および沈殿の金属組成比がいずれも変動する。

【0061】このように異種の金属種が別々に析出すると、この金属微粒子分散液をコーティング材として用いた場合に金属微粒子が動いて同じ金属種の微粒子同士が集まり易く、各金属が不均一に分布した膜が生成し、均一で安定した膜特性を得ることができない。

【0062】これに対し、金属塩水溶液と還元剤水溶液との混合を、本発明に従って窒素気流中で行った本発明例では、500、1000、1500×Gで遠心分離した時に、いずれの重力加速度でも、金属組成比の分析値が上液と沈殿とでほぼ同じであり、重力加速度を変化させても、この金属組成比の変化は非常に小さかった。また、この金属組成比は、還元を用いた混合金属塩水溶液中の金属組

成比とほぼ同じであった。これは、各金属微粒子がいずれも合金化しており、金属組成が均質であることを意味している。そのため、各金属が均質に分布した膜が常に得られ、均一で安定した膜特性を得ることができる。

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、Au、Pt、Ir、Pd、Ag、Rh、Ru、Os、Re、及びCuよりなる群から選ばれた1種または2種以上からなる、平均粒径が数nm～数十nmと微細で、粒度がよく揃った、高品質の金属微粒子が分散した金属分散液（金属コロイド）を安定して製造することができる。

【0064】特に、2種以上の金属種を含む金属微粒子の分散液については、金属微粒子中に成分金属が合金化して含まれており、全ての微粒子がほぼ同じ金属組成比を有しているため、この金属微粒子分散液を用いて、膜中の金属分布が常に均一で安定した品質を持つ透明導電膜を形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

H01B 5/14

F I

テマコード* (参考)

H01B 5/14

A

(72)発明者 渋谷 大介

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4G065 AA01 AA04 AA07 AB11X

BA07 BB01 BB06 CA11 DA09

EA01 EA03 EA05 EA06 EA10

FA01

4K017 AA02 BA02 BA05 CA07 DA01

DA09 EJ01 FB01 FB02 FB07

5G301 DA02 DA03 DA05 DA06 DA11

DA12 DD05 DE01

5G307 FA01 FB02 FC02